

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-44072

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)5月15日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/22

33/10

発明の数2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭60-72159  
(22) 出願日 昭和60年(1985)4月5日  
(65) 公開番号 特開昭61-230296  
(43) 公開日 昭和61年(1986)10月14日

(71) 出願人 999999999  
日本電気株式会社  
東京都港区芝5丁目7番1号  
(72) 発明者 布村 恵史  
東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 内海 和明  
東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株  
式会社内  
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 植原 進

(56) 参考文献 特開 昭55-113295 (J P, A)  
特開 昭58-29881 (J P, A)  
特開 昭60-25197 (J P, A)  
特公 昭54-26160 (J P, B 2)  
特公 昭54-12796 (J P, B 2)

(54) 【発明の名称】 EL素子とその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁性の基板と所定のパターンに形成された第1電極と第1絶縁体層とエレクトロルミネセンスを生じる発光層と第2の電極が順次積層された構造体か、あるいは該構造体の発光層と第2電極の間に第2の絶縁体層が介設されてなる構造体のEL素子において、前記基板がセラミックであり、前記第1絶縁体層が粉末原料を焼結させて得られる高誘電率のセラミックであり、発光層及び第2絶縁体層が薄膜であり、第2電極が透明電極であることを特徴とするEL素子。

【請求項2】 特許請求範囲第1項記載のEL素子において第1絶縁体層がPbを含む複合ペロブスカイトからなるセラミックであることを特徴とするEL素子。

【請求項3】 主に酸化物からなる粉末原料にバインダーを混合し泥漿とした後キャストニングにより第1のグリ

2

ーンシートを作成する工程と高誘電率酸化物粉末を主原料としバインダー混合し、泥漿とした後キャストニングにより第2のグリーンシートを作成する工程と第1のグリーンシートあるいは第2のグリーンシートあるいは両方のグリーンシートに電極を印刷する工程と第1のグリーンシートと第2のグリーンシートを積層圧着し焼成することにより積層セラミック構造体を作成する工程と、該積層セラミック構造体上にZnS:MnやZnS:TbF<sub>3</sub>等のEL発光層薄膜を形成する工程と透明電極となる透明導電薄膜を形成する工程を含むことを特徴とするEL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(発明の利用分野)

本発明は平型ディスプレイや面光源に利用されるEL (エレクトロルミネセンス) 素子とその製造方法に関するも

3

のである。

(従来技術とその問題点)

蛍光体物質に電圧を印加することにより発光を呈する、所謂エレクトロルミネセンスが1936年に発見されて以来、面光源や表示装置への応用を目的として多くの研究開発が行なわれてきた。各種のEL素子構成が提案検討されてきたが、現時点では絶縁体薄膜を挿入した交流駆動の薄膜EL素子が輝度特性、安定性に優れ、各種のディスプレイとして実用に供されている。第2図に代表的な2重絶縁型薄膜EL素子の基本構造を示す(エス・アイ・ディ・74・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ84頁, SID74 digest of technical papers)。透明ガラス基板21上にITOやネサ膜等の透明電極22、薄膜第1絶縁体層23、ZnS:Mn等のエレクトロルミネセンスを呈する蛍光体薄膜からなる薄膜発光層24、更にその上に薄膜第2絶縁体層25、Al薄膜等の背面電極26からなる多層薄膜構造を有している。第1及び第2絶縁体層は $Y_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 等の透明誘電体薄膜でありスパッタリングや蒸着等により形成されている。このような絶縁体層は発光層内を流れる電流を制限し、EL素子の動作の安定性、発光特性の改善に寄与すると共に湿気や有害なイオンの汚染から発光層を保護しEL素子の信頼性を改善するものである。しかしながら、このような素子においてもいくつかの実用上の問題がある。即ち、素子の絶縁破壊を広い面積にわたって皆無にすることが困難であり歩止りが低いことや、絶縁体層に電圧が分割印加されるために発光に必要な素子に印加する駆動電圧が高くなることである。前述の素子の絶縁破壊の問題に関しては絶縁耐圧特性の良好な絶縁体層材料の採用が要求される。また、発光駆動電圧に関しては絶縁体層への印加電圧の分割分を少なくするためになるべく絶縁体層の容量を大きくすることが好ましい。またこのような交流駆動型EL素子の動作原理上、発光に寄与する発光層内を流れる電流は絶縁体層の容量にほぼ比例する。従って絶縁体層の容量を大きくすることは駆動電圧を低下させると共に発光輝度を高くする点でも重要である。即ち、絶縁体層としては、絶縁破壊耐圧が高く、容量の大きいものが求められている。このような観点から絶縁体層材料の良好さの指標として誘導率( $\epsilon$ ) $\times$ 絶縁破壊電界( $E_b$ .d)が広く採用されている。この $\epsilon \cdot E_b$ .d.値は最低でもZnS発光層の $\epsilon \cdot E_b$ .d.値(約 $1.3 \mu c/cm^2$ )の約3倍の値が実用的には必要である(アイ・イー・イー・イー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デハイスズ IEEE Trans Electron Devices ED-24,p903

(1977)。E\_b.d.が非常に大きい絶縁体物質であれば $\epsilon$ が小さくても非常に薄い膜厚で使用することにより絶縁体層の大きな容量を実現可能であるが、現実的には表示装置や面光源として要求される広い面積にわたって微小な汚れや微粒子の付着等の欠陥を皆無にすることはきわめて困難であり、数100Å程度以下の薄い絶縁体層の採

4

用は不敵である。このような観点から高誘電率の薄膜を採用することが検討されている。例えばスパッタ法により形成された $PbTiO_3$ 膜を絶縁体層として採用することにより低電圧駆動が試みられている。(アイ・イー・イー・イー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デハイスズ, IEEE Trans Electron Devices ED-28,p698

(1981))  $PbTiO_3$ スパッタ膜は最高190の比誘電率で0.5 MV/cmの絶縁耐圧を示すが、 $PbTiO_3$ 膜の成膜時の基板温度は600℃程度の高温が必要であり実用的ではない。また、比較的良好な $\epsilon \cdot E_b$ .d.値を示す薄膜としてスパッタによる $SrTiO_3$ 膜が知られている(ジャパン・ディスプレイ・'83, Japan Display '83,p76 (1983))。  $SrTiO_3$ スパッタ膜の比誘電率は140、絶縁破壊電圧は1.5~2 MV/cmであり $\epsilon \cdot E_b$ .d.値は19~25  $\mu c/cm^2$ である。これは $PbTiO_3$ の $\epsilon \cdot E_b$ .d.値・7  $\mu c/cm^2$ より優れている。しかし、 $SrTiO_3$ 膜も成膜時に400℃の高基板温度が要求され、またスパッタ成膜中にITO透明電極を還元して黒化させる等の実用上の問題がある。また、ZnS発光層との密着性が弱い欠点があるほかに、これらの比較的高い誘電率の絶縁体層を採用した薄膜EL素子は、絶縁破壊が生じた場合、微小な破壊孔を残して破壊が完了する自己回復型の破壊とはならず、実用的には致命的である伝播型の破壊となる傾向が強い。

以上のように誘電率、 $\epsilon \cdot E_b$ .d.値の大きな絶縁体薄膜層を採用し、低電圧駆動、高輝度、発光特性、絶縁破壊に対する安定性を実現することは現実的には困難である。

また、EL素子の安定性や特性改善のための熱処理工程のためにガラス基板はアルカリ・フリーで且つ高い軟化点の高価なものを使用する必要があり薄膜EL素子のコスト高の原因にもなっている。このように高価なガラスを採用しても600℃以下のプロセス温度に限定する必要がある。また、透明電極として使用しているITO膜の比抵抗が十分小さくなく、更にITO膜を厚くしてもちいた場合にはエッジ部での絶縁破壊が発生しやすくなるために0.2ミクロン程度以下の厚さにする必要があり、電極抵抗を十分小さくすることができず、より大面積、大表示容量のディスプレイの実現の阻害要因となっていた。

以上のように従来の薄膜EL素子は構成材料が高価であり、また歩止りが低く、更に高耐電圧の高価な駆動回路が必要であり表示装置として高価なものにならざるを得ず、また大面積化も困難であった。

(発明の目的)

以上述べたように従来のガラス基板上に多層薄膜で形成された薄膜EL素子の有する種々の欠点を解決した、高信頼で且つ低電圧駆動で高輝度発光するEL素子とその製造方法を提供することが本発明の目的である。

(発明の構成)

本発明によればセラミックの基体と所定のパターンに形成された厚膜電極と高誘電率セラミックの第1絶縁体層

が積層された構造のグリーンシート法により製造された積層セラミック構造体上に $\text{ZnS:Mn}$ ,  $\text{ZnS:TbF}_3$ ,  $\text{ZnS:SmF}_3$ 等の薄膜発光層、薄膜の第2絶縁体層、ITO等の透明導電膜からなる透明電極が積層された構造か、あるいは該構造において薄膜の第2絶縁体層が省略された構造のEL素子が得られる。また前記積層セラミック構造体が第1絶縁体層としてPbを含む複合ペロブスカイトからなり1000℃以下の低温焼成により製造されるEL素子の製造方法が得られる。

(構成の詳細な説明)

本発明のEL素子の基本構造を第1図に示す。本発明のEL素子はセラミック基体11と厚膜第1電極12、高誘電率セラミック第1絶縁体層13とからなる積層セラミック構造体と真空蒸着、スパッタリング法、CVD法等で形成される薄膜発光層14薄膜第2絶縁体層15、透明第2電極16からなる基本構造を有している。尚、薄膜第2絶縁体層を省略した片絶縁構造としてもよい。発光層や第2絶縁体層は通常の薄膜EL素子と同様であり、本発明のEL素子は要するに基体、第1電極、第1絶縁体層がグリーンシートを積層焼成して作成される積層セラミック構造体であるとともに第1絶縁体層が高誘電率材料で構成されていることを特徴としている。更に、該第1絶縁体層をPbを含む複合ペロブスカイト材料とすることにより低温焼成プロセスにより製造することを特徴とするものである。尚、本発明のEL素子はセラミック基板上に順次積層された透明電極側から表示を見て使用するものであり、通常のガラス基板を使用するものとは異なりセラミック製の基体や第1電極、第1絶縁体層は透光性である必要はなく、かえって表示のコントラストを上げる効果のために濃く着色されている方が好ましい。

上記のような積層セラミック構造体は通常のグリーンシートの積層技術により製造される。即ち基体となるセラミック原料粉末にバインダ混合し泥漿、キャスト成膜し、グリーンシートを製造する。セラミックの内部電極となる第1電極はグリーンシートにスクリーン印刷法などにより印刷される。更に同様の工程により高誘電率誘電体材料を原料とした第1絶縁体層となるグリーンシートを作成する。尚、第1電極の厚膜印刷は該グリーンシートに印刷形成しても良い。以上の基体部及び第1絶縁体層となるグリーンシートを厚膜電極面を埋設するように積層圧着後、焼成し積層セラミック構造部が作成される。尚、基体部は第1絶縁体層と同一の材料により構成しても良いが材料コストや電極の容量を低減するためにアルミナ系やそれにガラスフリットが混入された低コストの低誘電率の絶縁体セラミックとする方が好ましい。EL素子では第1電極と第2電極で画定された部分で発光表示を行なうものであり、電極は電流供給の機能と画素表示の機能を兼ねるものであり、各種の表示装置への応用に応じて任意のパターンに形成されるものである。第1電極のパターン形成は印刷法により容易に実現され

る。通常、EL素子の表示パネルにおいては極端に微細な電極パターンが要求されることはほとんどなく、スクリーン印刷法で十分であり、大面積に低コストで電極形成できる利点を有している。微細なパターンが要求れる場合にはフォトリソグラフ技術を援用して厚膜電極の微細パターンを形成しても良い。

以上述べたように、本発明のEL素子は第1絶縁体層と基体の間に電極が埋設された積層セラミック構造体上に薄膜発光層が形成されるものであるが、交流型EL素子の重要な構成要素である絶縁体層をセラミックで構成することによって絶縁体層の大容量と高い絶縁破壊強度が実現される。従来の薄膜EL素子での絶縁体薄膜の比誘電率は一般的な材料では5~25程度であり、厳しい製造条件で達成される $\text{PbTiO}_3$ 薄膜等においても100~200程度であるが、本発明のグリーンシートの焼成により得られるセラミックでは適当な高誘電率材料の選定により10,000以上もの高い比誘電率を容易に実現することが可能である。また誘電率がこのように大きいために $\epsilon \cdot E_b \cdot d$ 値も従来の薄膜絶縁体層に比較して数10倍から100倍もの値が実現される。従って、例えば30ミクロンの厚さで形成しても、この第1絶縁体層の容量は通常の薄膜EL素子で採用されている $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の一般的な絶縁体層の容量より2桁も大きく、また薄膜絶縁体層として前述の $\text{PbTiO}_3$ や $\text{SrTiO}_3$ 薄膜と比較しても10倍程度の大容量が容易に実現される。また、数10ミクロンもの厚さで用いることができるので絶縁破壊のない素子を実現される。従って、高誘電率セラミックの絶縁体層の採用により絶縁破壊に安定な、且つ大容量の絶縁体層が実現され、低電圧駆動で高輝度発光特性が可能となる。このような高誘電率の絶縁体セラミック層はグリーンシート法により厚さの均一性よく低コストで大面積に製造することができる。厚さは製造上の問題や素子としての安定性の点で数ミクロン以上あることが好ましい。また、厚くすることにより局所的な絶縁破壊に対して安定性は向上するが、当然厚さに反比例して容量が減少すると共に、表示素子とした場合の隣接表示画素とのクロストークの問題が生じるために300ミクロン以下が好ましい。本発明のEL素子の利点を明確にするためにはこのセラミック層の比誘電率は数100以上とすることが好ましいが、グリーンシート法により1,000~20,000程度の高誘電率セラミック層は各種の材料組成で製造可能である。しかし一般的には酸化雰囲気での高い焼成温度が要求され第1電極としてPt, Au, Pd等の高価な貴金属ペーストを使用する必要がある。 $\text{BaTiO}_3$ 系の特殊な材料では中性還元雰囲気中で焼結できるものもあり、この場合はニッケルを電極材料として使用することも可能である。しかしながら製造容易さや特性の安定性の点でPbを含む複合ペロブスカイトを代表とする低温焼成型の高誘電材料を使用することがもっとも好ましく、低価格なAgやAg含有量の多いAg-Pd合金を採用することができる。

10

20

30

40

50

7

以上説明した積層セラミック構造体の上に蒸着やスパッタ等の薄膜プロセスにより発光層等を形成し本発明のEL素子が得られる。表面状態を改良するために積層セラミック表面を発光層の成膜前に研磨しても良いが、研磨せずに直接発光層を形成しても特別な不都合は生じない。

(実施例)

アルミナとホウケイ酸鉛ガラスからなる粉末にバインダー混合し、泥漿とした後キャスト成膜により厚さ0.7mmのセラミック基体となるグリーンシートを作成した。このセラミック生シート上にスクリーン印刷によりAgが85原子パーセント、Pdが15原子パーセントからなるAg-Pdペーストを0.33ミリ巾、ピッチ0.55ミリのストライプ状のパターンに形成した。低温焼成用のPb系複合ペロブスカイト材料として $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})_{0.3}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.7}O_3$ の予焼粉末にバインダー混合、キャスト成膜を行ない40ミクロン厚さの第1絶縁体層用のグリーンシートを作成した。このグリーンシートを前述の電極パターンが印刷された基体用のグリーンシート上に積層圧着し、端部の不用部分を切断したのち950℃で焼成し積層セラミック構造体を作成した。この焼成により約10%の収縮があったが、その発生はなかった。次にZnSとMnの共蒸着法によりZnS:Mnを0.3ミクロンの厚さに真空蒸着した。特性の改善のためにAr中で650℃、2時間の熱処理を行なった。この後、 $Ta_2O_5$ と $Al_2O_3$ の混合物からなるターゲットを使用してスパッタ法によりTaAlO絶縁体層を0.3ミクロン形成し第2絶縁体層とした。次にスパッタ法によりITO膜を0.4ミクロンを形成し、前記のAg-Pd厚膜ストライプ電極と直交する配置で0.3mm巾、0.5mmピッチにエッチングし透明ストライプ電極とした。尚、ITO膜は0.4ミクロンと厚いために面積抵抗は約5オームであり低くできた。

このようにして作成したEL素子はセラミックの第1絶縁体層の容量が非常に大きいためにこの層での電圧降下はほとんどなく、また、発光層の高温熱処理による結晶性

8

やMnの分布が改善され、更に電極抵抗が低いことも加わって、交流パルス電圧印加による発光開始電圧は55Vと低く、且つ発光輝度は80V、500Hzで約500cd/m<sup>2</sup>と良好な特性を示した。なお、薄膜の第2絶縁体層を排除した片絶縁構造の場合は電流値が大きく発光効率を悪くしていたが、発光開始電圧は40V程度と低く、また発光輝度は同程度であった。本実施例の素子では200Vまでの電圧印加においても絶縁破壊は皆無であり高い安定性を示した。

10 以上のような良好な発光特性と安定性はZnS:Mn以外に緑色発光のZnS:TbF<sub>3</sub>や赤色発光のZnS:SmF<sub>3</sub>等を発光層とした場合も同様であり本発明のEL素子構造の有効性が示された。

(発明の効果)

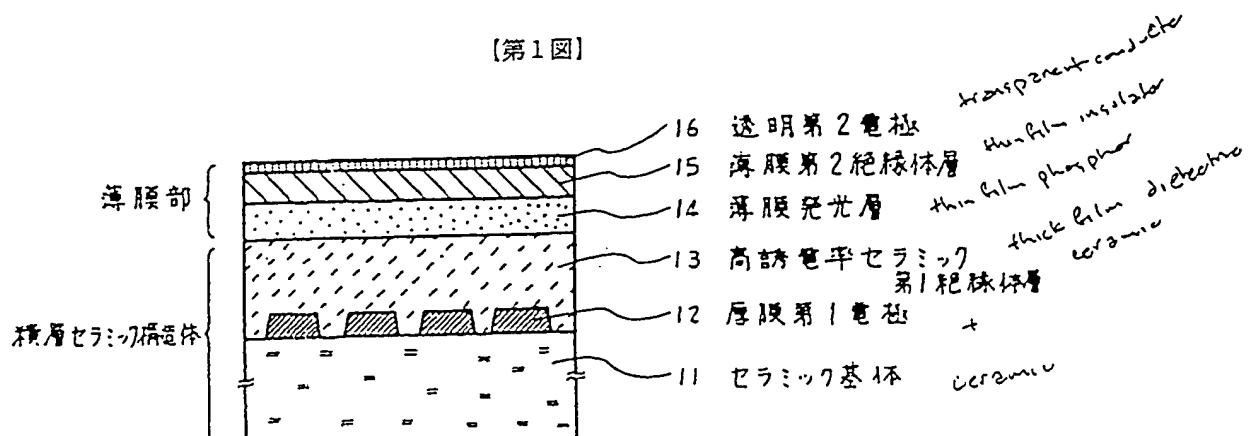
以上説明したように本発明のEL素子は高安定、低電圧駆動、高輝度発光、高コントラストであり、電極抵抗も低くできるためにセグメント表示から大表示容量のドットマトリックス表示まで可能とするものである。また、絶縁破壊による素子の破壊がほとんどなく歩止りが改善され、また積層セラミックの採用や厚膜プロセスは従来の高価なガラス基板、薄膜プロセスの多用に比較してコスト低減が実現されるものである。更に駆動電圧の低電圧化により大巾な駆動回路部の低コスト化をももたらすものであり本発明の工業的価値は大である。

(図面の簡単な説明)

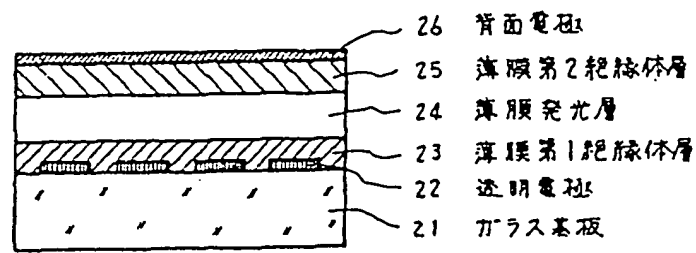
第1図は本発明のEL素子の断面を模式的に示したものである。第2図は従来の薄膜EL素子の断面構造を示したものである。

11…セラミック基体、12…厚膜第1電極、13…高誘電率セラミック第1絶縁体層、14、24…薄膜発光層、15、25…薄膜第2絶縁体層、16…透明第2電極、21…ガラス基板、22…透明電極、23…薄膜第1絶縁体層、26…背面電極

【第1図】



【第2図】



**#10. Examined Patent Publication****Hei7-44072**

(24) Date of Publication: May 15, 1995  
 (21) Application No: Sho60-72159  
 (22) Date of Application: April 5, 1985  
 (65) Disclosure No: Sho61-230296  
 (43) Date of Disclosure: October 14, 1986  
 (71) Applicant: Nippon Denki Company (NEC)  
 7-1, 5-Chome, Shiba, Minato-ku, Tokyo  
 (72) Inventors: Nunomura, Keiji  
 Utsumi, Kazuaki  
 NEC; same address  
 (74) Agent: Kyomoto, Naoki, Patent Attorney  
 (56) Reference Patents: Disclosure Sho55-113295  
 Disclosure Sho58-29881  
 Disclosure Sho60-25197  
 Publication Sho54-26180  
 Publication Soh54-12796  
  
 (54) Title of Invention: EL Device and Its Fabrication Method

**[Area of Claims of Invention]****[Claim 1]**

EL (Electro-luminescence) device, which has multi-layer structure of:

- \* electrical insulator substrate,
- \* first electrode formed into required pattern,
- \* first insulator layer,
- \* electro-luminescence layer
- \* second electrode

laid in this order, or EL device described above but with second insulator layer inserted between luminescence layer and second electrode, is characterized by the fact that:

- \* substrate is ceramic,
- \* first insulator layer is high dielectric ceramic made of sintered powder material,
- \* luminescence layer and second insulator layer are thin films, and
- \* second electrode is transparent.

**[Claim 2]**

EL element, described in Claim 1, is characterized by the fact that first insulator layer is made of ceramic material of compound perovskite containing Pb.

**[Claim 3]**

Manufacturing method of EL device, characterized by the fact that it includes following processes:

- \* to make first green sheet by casting slurry mixture of binder and raw material powder mainly composed of oxides,
- \* to make second green sheet by casting slurry mixture of binder and high dielectric oxide powder,
- \* to print electrode on first green sheet, on second green sheet or on both green sheets.
- \* to make multi-layer ceramic structure by laying second green sheet over first green sheet, and adhering them under pressure and sintering,
- \* to make electro-luminescence thin film layer of such material as ZnS:Mn or SnS:TbFe, on multi-layer ceramic structure described above,
- \* to make transparent conductive film to be used as transparent electrode.

**[Detail Explanation of this Invention]****(Application Area of Invention)**

This invention relates to EL (Electro-luminescence) device used as flat display or surface light source, and to its manufacturing method.

**(Prior Art and Problems)**

Since the discovery in 1936 of electro-luminescence, emitting light by charging electrical voltage to fluorescence material, many research and development efforts have been made for application of this phenomenon to surface light source device or display device. Among many types of EL device structures proposed and evaluated, alternate current driven thin film EL device with inserted insulator film layer is being used today because of its good brightness characteristics and superior stability. In Fig. 2, basic structure of typical double layer insulator type thin film EL device is shown (SID74 Digest of Technical Papers p.84, SID74). It has multi-layer structure, where transparent electrode 22, made of ITO or nesa film, thin film first insulator layer 23, thin film luminescence layer 24, which is made of such electro-luminescence material as ZnS:Mn, thin film second insulator layer 25, and rear electrode 26, made of such material as Al thin film, are laid, in this order, on transparent glass substrate 21. First and second insulator layers are transparent dielectric thin films of such material as  $Y_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $BaTiO_3$ , or  $SrTiO_3$ . They are formed by sputtering or vapour deposition method. Such insulator layer limits current which flows through luminescence layer, contributes to EL device stability and improvement of luminescence characteristics, as well as it improves reliability of EL device by

protecting luminescence layer from moisture or contamination of harmful ions.

However, there are also several practical problems associated with such EL device. It is very difficult to eliminate insulator breakdowns over large area, profitability is poor, and high voltage is needed to drive device for luminescence because applied voltage is divided and only partial voltage is applied to insulator layer. Insulator layer material with good insulator voltage resistance characteristics must be used to solve the problem of insulator breakdowns. In order to reduce divided voltage portion applied to insulator layer, it is preferable to make insulator layer capacity large. From behavioral principle of alternate current driven EL device, electric current, which flows through luminescence layer and contributes to luminescence, is approximately proportional to insulator layer capacity. Therefore, to increase insulator layer capacity is important both to decrease driving voltage to be applied and to increase luminescence brightness. In short, insulator layer, with high insulator breakdown voltage and high capacity, is needed. From this point of view, value, dielectric constant ( $\epsilon$ )  $\times$  insulator breakdown electric field ( $E_b.d$ ), is widely used as indicator to express property of insulator layer. Value of  $\epsilon \cdot E_b.d.$ , at least approximately 3 times that of ZnS luminescence layer, is practically needed (IEEE Trans. Electron Devices ED – 24, p.903 (1977)). Even if  $\epsilon$  is small, it is possible to accomplish large capacity insulator using insulator material with very large  $E_b.d.$ , if very thin film is used. It is practically impossible to eliminate defects, such as minute dirt or attachment of very fine particles, from large surface area necessary for display equipment or surface light source, and to make thin insulator layer of required thickness of several 100Å or less

From this point of view, usage of thin film of high dielectric constant has been considered. For example, attempt to lower driving voltage, using  $PbTiO_3$  film formed by sputtering method as insulator layer, for example, is being made (IEEE Trans. Electron Devices ED – 28, p.698 (1981)).  $PbTiO_3$  film formed by sputtering method shows insulator voltage resistance of 0.5 MV/cm with maximum relative dielectric constant of 190. However, temperature of substrate must be high and 600 °C when  $PbTiO_3$  film is formed. This is not practical. Relative dielectric constant of sputtered  $SrTiO_3$  film is known to have relatively good value of  $\epsilon \cdot E_b.d.$  (Japan Display – '83, p.76 (1983)). Relative dielectric constant of sputtered  $SrTiO_3$  film is 140, insulator breakdown voltage is 1.5 ~ 2 MV/cm, and value of  $\epsilon \cdot E_b.d.$  is better than 19 ~ 25 mc/cm<sup>2</sup>. This value is superior to  $PbTiO_3$ 's 7 mc/cm<sup>2</sup> of  $\epsilon \cdot E_b.d.$  However, high substrate temperature of 400 °C is also required when  $SrTiO_3$  film is formed. There is practical problem of ITO transparent electrode turning into black by reduction. Also, adhesion to ZnS luminescence layer is poor. When insulator breakdown occurs in thin film EL device with insulator layer of relatively high dielectric constant, breakdown will not stop as self recovery type breakdown leaving only small breakdown holes, but it tends to become fatal, propagating type breakdown.

As explained above, it is practically impossible to achieve low voltage drive, high brightness, good luminescence characteristics and good stability against insulator breakdown when insulator thin film layer with large dielectric constant,  $\epsilon \cdot E_b.d.$ , is used.



Expensive and alkali-free glass substrate with high softening point must be used because of heat treatment process used to improve stability or characteristics of EL device. This adds to high cost of thin film EL device. Even if such expensive glass is used, temperature of manufacturing process must be kept below 600 °C. Relative resistance of ITO film, used as transparent electrode, is not small enough, and since insulator breakdown tends to occur at edges when thicker ITO film is used, it must be less than 0.2  $\mu$  thick. Therefore, electrode resistance cannot be made sufficiently small. These have been obstacles against making display device with large display area and with large display capacity.

As described before, in thin film EL device of prior art, component materials were expensive and profit was low. Since expensive driving circuitry with high voltage resistance was necessary, it was inevitably expensive as display equipment, and making large surface area was difficult.

#### **(Purpose of the Invention)**

As described above, purpose of this invention was to offer EL device with high reliability, low driving voltage, and high brightness without problems associated with EL device of prior art, made of multi-layer thin film on glass substrate, and to offer its manufacturing method

#### **(Structure of Invention)**

According to this invention, EL device of following structure can be manufactured: thin film luminescence layer, made of such material as ZnS:Mn, ZnS:TbF<sub>3</sub>, ZnS:SmF<sub>3</sub>, thin film second insulator layer, and transparent electrode layer, made of such material as ITO transparent conductive film, are placed on multi-layer ceramic structure of ceramic layer, thick electrode film shaped into required pattern, and high dielectric ceramic first insulator layer, made by green sheet method, or of same structure as above except that thin film second insulator layer is eliminated. Also, manufacturing method of EL device, having first insulator layer made of compound perovskite containing Pb as part of multi-layer ceramic structure, and using low temperature sintering below 1000 °C, can be obtained.

#### **(Detail Explanation of Structure)**

Basic structure of EL device of this invention is shown in Fig. 1. It is composed of multi-layer ceramic substrate structure, made of ceramic substrate 11, thick film first electrode 12, high dielectric ceramic first insulator layer 13, and thin film luminescence layer 14, formed by vacuum vapour deposition, sputtering or CVD method, thin film second insulator layer 15 and transparent second electrode 16. Its structure may also be single insulator type without thin film second insulator layer. Luminescence layer and second insulator layer are the same as those used in ordinary thin film EL device. This invention is characterized by the fact that first insulator layer is made by low temperature sintering process using compound perovskite containing Pb as raw material. Since EL device of this invention is to be viewed from transparent electrode side, which has multi-layer structure on ceramic substrate, ceramic substrate, first electrode layer and first insulator layers do not have to be transparent. This is different from ordinary device which uses glass substrate. It is even preferable if they are colored dark for increased display contrast.

Such multi-layer ceramic structure is fabricated using ordinary green sheet layer technique. To make substrate, binder is mixed with ceramic raw material powder and make mixture into slurry, from which green sheet is made by casting. First electrode, which is ceramic internal electrode, is printed, by such method as screen printing, on green sheet. Green sheet for first insulator layer is made from high dielectric material using similar process. Thick film printing to form first electrode may be done by printing on green sheet. Sintered multi-layer ceramic structure is made by adhering substrate and first insulator layer green sheets together under pressure to enclose thick film electrode surface. Substrate may be made with same material as that used for first insulator layer. However, in order to lower material cost and to decrease electrode capacity, it is preferred to use such low cost insulator ceramic of low dielectric constant as alumina type material or its mixture with fine glass powder. EL device displays luminescence in area defined by first and second electrodes. Therefore, electrode has both functions to provide electric current and to display pictures. Electrode will be of specific pattern depending on each application. Patterns of first electrode is formed easily by printing. Extremely fine electrode pattern is rarely required for display panel of EL device. Therefore, screen printing method is adequate. It has advantage that electrode can be made at low cost on large surface area. When fine pattern is required, photo-lithographic technique may be used to form thick film electrode pattern.

As described above, EL device of this invention has structure where thin film luminescence layer is formed on multi-layer ceramic structure with electrode covered between first insulator layer and substrate, and by making insulator layer, an important component of alternate current type EL device, with ceramic, large insulator layer capacity and high insulator breakdown strength have been achieved. When ordinary material is used, relative dielectric constant of insulator layer of thin film EL device of prior art is usually 5 ~ 25. Relative dielectric constant of thin film produced with such material as  $\text{PbTiO}_3$  even under strict manufacturing conditions is only 100 ~ 200. On the other hand, when suitable high dielectric material is chosen, ceramic layer obtained by sintering green sheet of this invention could easily achieve relative dielectric constant as high as 10,000 or more. Since dielectric constant is so large that  $\epsilon \cdot E \cdot d$  value is several tens times to 100 times larger than that of thin film insulator layer of prior art. For example, even if thickness is 30  $\mu$ , capacity of first insulator layer is 2 orders of magnitude larger than those of materials such as  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , used in ordinary thin film EL device. Even when it is compared with previously mentioned  $\text{PbTiO}_3$  or  $\text{SrTiO}_3$  thin film as thin film insulator layer, ten times larger capacity can easily be achieved. Also, EL device without insulator breakdown can be achieved since it can be used with thickness of several tens  $\mu$ . Therefore, by using high dielectric ceramic insulator layer, large capacity insulator layer, which is stable against insulator breakdown, can be produced. It can be driven with low voltage and it has high brightness luminescence characteristics.

Large surface area with uniform thickness can be made with ceramic insulator layer of such high dielectric constant at low cost using green sheet method. It is preferable to have thickness of several  $\mu$  or more because of manufacturing problems and stability as EL device.. If it is made thicker, stability against local insulator breakdown will improve. Thickness of 300  $\mu$  or less is

preferable since capacity will decrease inversely proportional to thickness naturally, although stability against local insulator breakdown will improve by increasing thickness, and because of cross talk problems with neighboring display pixels. It is preferable to make relative dielectric constant of ceramic layer more than several 10s. With appropriate choice of materials for components, it is possible to manufacture high dielectric ceramic layer of 1,000 ~ 20,000 using green sheet method. However, high temperature sintering in oxidative atmosphere is generally required so that expensive precious metal paste such as Pt, Au or Pd has to be used for first electrode. There are special materials of  $\text{BaTiO}_3$  series which can be sintered in neutral reducing atmosphere, and nickel can be used as electrode material. However, it is most preferable to use high dielectric material represented by compound perovskite containing Pb, which can be sintered at low temperature, when ease of manufacturing and stability of characteristics are considered. Inexpensive Ag or Ag-Pd alloy with high Ag content can be used.

Luminescence layer is formed on multi-layer ceramic structure, described above, by thin film process such as vapour deposition or sputtering method to manufacture EL device of this invention. In order to improve surface condition, surface of multi-layer ceramic structure may be polished before luminescence film layer is formed, but there is no special disadvantage even if luminescence layer is formed directly without polishing.

#### (Embodiment)

Binder material was added to powder mixture of alumina and boro-silicate glass, and mixture was made into slurry. Then, green sheet was made by film casting to form ceramic substrate of 0.7 mm thick. A stripe pattern was screen printed on this raw ceramic sheet using Ag-Pb (atomic ratio - Ag:85% and Pd:15%) paste. Stripes were 0.33 mm wide with a pitch of 0.55 mm. Green sheet of 40u thick for first insulator layer was formed by mixing binder with pre-sintered powder of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})_{0.3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.7}\text{O}_3$ , low temperature sintering compound perovskite material containing Pb. This green sheet was placed over other green sheet for substrate with a printed pattern. They were adhered together under pressure. After excess material at edges was trimmed off, layered ceramic structure was made by sintering at 950 °C. Shrinkage of approximately 10% was observed but there was no warping. Then,  $\text{ZnS:Mn}$  was vapour co-deposited in vacuum as 0.3 u thick film using ZnS and Mn. In order to improve luminescence characteristics, it was heat-treated at 650 °C for 2 hours under Ar atmosphere. Then, using target mixture of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.3 u thick insulator layer of TaAlO was formed by sputtering method. A striped transparent electrode was made by forming 0.4 u thick ITO film by sputtering. This film was etched 0.3 u wide with pitch of 0.5 mm in perpendicular direction to stripes of Ag-Pd thick film electrodes. Unit area resistance was approximately 5  $\Omega$  and low because film was 0.4 u and thick.

Because capacity of first insulating ceramic layer was very large, voltage drop across this layer was negligible. Crystallinity and Mn distribution improved after high temperature heat treatment of luminescence layer. Because of low electrical resistance, luminescence trigger voltage by pulsed alternating current was low and 55V. Brightness of light at 80V and 500Hz

was approximately  $500 \text{ cd/m}^2$ . It showed good luminescence characteristics. When non-symmetric insulator structure without second insulator thin film layer was used, current was large, and luminescence efficiency was poor but luminescence trigger voltage was low and 40V. Luminescence brightness was approximately the same. With EL device made in Embodiment, there was absolutely no insulator breakdown and luminescence was highly stable with voltage up to 200V,.

Similarly good luminescence and stability were obtained with green light emitting ZnS:TbFe or with red light emitting ZnS:SnFe, in addition to ZnS:Mn. This shows that EL device structure of this invention is effective.

#### **(Effects of Invention)**

EL device of this invention, as explained above, is highly stable, can be driven with low voltage, has high brightness, has high contrast and electrode resistance can be made low. Therefore, this device makes segment display and dot matrix display with large display capacity possible. There is almost no damage of device due to insulator breakdown, and profit margin has been improved. Using multi-layer ceramic structure and thick film process decreases cost compared with using expensive glass electrode and thin film process. Low driving voltage reduces driving circuitry part very much, and industrial value of this invention is enormous.

#### **[Brief Explanation of the Figure]**

Figure 1 shows cross section of EL device model of this invention. Figure 2 shows cross section of thin film device structure of prior art.

- 11... ceramic substrate,
- 12... thick film first electrode,
- 13... high dielectric ceramic first insulator layer,
- 14, 24... thin film luminescent layer,
- 15, 25... thin film second insulator layer,
- 16... transparent second electrode,
- 21... glass substrate,
- 22... transparent electrode,
- 23... thin film first insulator layer,
- 26... rear electrode.

Fig. 1 (第1図)

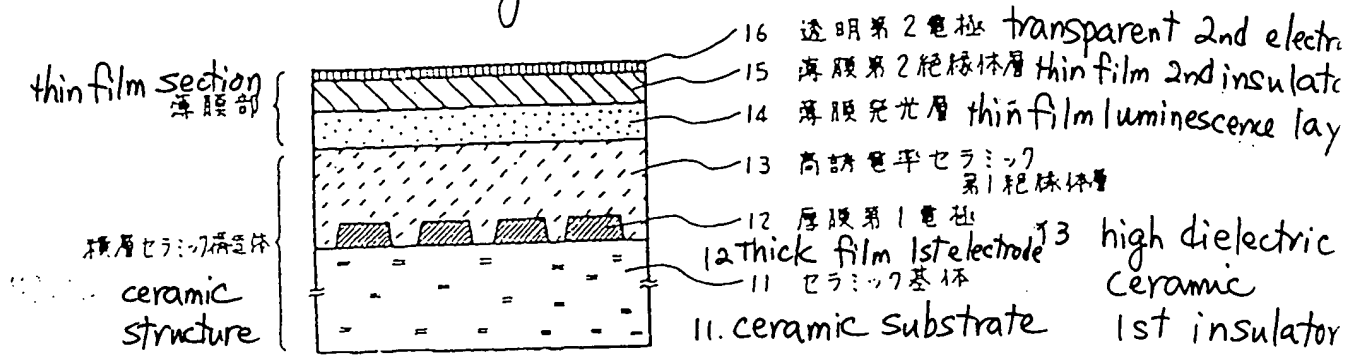


Fig. 2 (第2図)

